

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

WPI Acc No: 1999-266204/ 199923

XRAM Acc No: C99-078658

CRPX Acc No: N99-198505

**Zirconium alloy nuclear fuel cladding production**

Patent Assignee: MITSUBISHI MATERIALS CORP (MITV )

Inventor: ISOBE T; SUDA Y

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

**Patent Family:**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2769637	A1	19990416	FR 9812784	A	19981013	199923 B
JP 11194189	A	19990721	JP 98287800	A	19981009	199939
US 6125161	A	20000926	US 98169968	A	19981013	200051
			US 99397094	A	19990916	

Priority Applications (No Type Date): JP 98287800 A 19981009; JP 97278935 A 19971013

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2769637	A1	39		C21D-008/00	
JP 11194189	A	24		G21C-003/06	
US 6125161	A			G21C-003/07	Div ex application US 98169968

**Abstract (Basic): FR 2769637 A1**

NOVELTY - In the production of nuclear fuel cladding of a zirconium alloy containing Nb or Nb+Ta, annealing is carried out at 550-850degreesC for 1-4 h such that the log of the cumulative anneal parameter is -20 to -15 and satisfies a mathematical relationship relating it to the Nb or Nb+Ta content.

DETAILED DESCRIPTION - Nuclear fuel cladding is produced by subjecting a zirconium alloy of composition (by wt.) 0.2-1.7% Sn, 0.18-0.6% Fe, 0.07-0.4% Cr, 0.05-1.0% Nb, optionally 0.01-0.1% Ta, balance zirconium and impurities, including at most 60 ppm N, to hot forging, solution heat treatment, hot extrusion, repeated annealing and cold rolling, and final stress relief annealing, the annealing being carried out at 550-850degreesC for 1-4 h such that the cumulative anneal parameter approximatelySAi (where approximatelySAi=approximatelyStiasteriskexp(-40000/Ti)) satisfies the relationships of logapproximatelySAi=-20 to -15 and logapproximatelySAi=-18-10XNb to -15-3.75(XNb-0.2), in which Ai=anneal parameter for the 'i'th anneal, ti=anneal duration (h) for the 'i'th anneal, Ti=the anneal temperature (K) for the 'i'th anneal and XNb=the Nb and optional Ta content (in wt.%). An INDEPENDENT CLAIM is also included for a zirconium alloy nuclear fuel cladding made by the above process.

USE - For producing nuclear fuel cladding tubes for a PWR.

ADVANTAGE - The annealing conditions provide the cladding tube with better corrosion resistance and creep properties than conventional cladding tubes and thus has a long useful life.

pp; 39 DwgNo 0/0

Title Terms: ZIRCONIUM; ALLOY; NUCLEAR; FUEL; CLAD; PRODUCE

Derwent Class: K05; M26; M29; X14

International Patent Class (Main): C21D-008/00; G21C-003/06; G21C-003/07

International Patent Class (Additional): C21D-001/26; C22C-016/00;

C22F-001/00; C22F-001/18

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): K05-B04B; M26-B06; M26-B06C; M26-B06J; M26-B06N;

M26-B06T; M29-C01

Manual Codes (EPI/S-X): X14-B04; X14-B04A

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 769 637

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

98 12784

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 21 D 8/00, C 21 D 1/26, G 21 C 3/07

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.10.98.

③0 Priorité : 13.10.97 JP 27893597; 09.10.98 JP 28780098.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.04.99/Bulletin 99/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MITSUBISHI MATERIALS CORP — JP.

⑦2 Inventeur(s) : ISOBE TAKESHI et SUDA YOSHITAKA.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 PROCÉDE POUR FABRIQUER UN ALLIAGE DE ZIRCONIUM POUR GAINAGE COMBUSTIBLE DE REACTEUR NUCLEAIRE AYANT UNE EXCELLENTE RESISTANCE A LA CORROSION ET DES PROPRIETES DE FLUAGE.

⑤7 L'invention fournit un procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une excellente résistance à la corrosion et d'excellentes propriétés de fluage. Le procédé consiste à réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud, et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr ayant une composition pondérale de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci. Le recuit est réalisé à une température de 550°C à 850°C pendant 1 à 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations  $-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15$ , et  $-18-10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-3,75 \cdot (X_{Nb}-0,2)$  dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,  $t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,  $T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i$ ème recuit, et  $X_{Nb}$  représente la concentration en Nb (% en poids).

FR 2 769 637 - A1



CONTEXTE DE L'INVENTION1. Champ de l'invention

La présente invention a trait à un procédé pour fabriquer un alliage de Zr pour le gainage de combustible de réacteur nucléaire. Le gainage en alliage de Zr possède une excellente résistance à la corrosion lorsqu'on l'expose à de l'eau chaude sous haute pression ou à de la vapeur et il possède d'excellentes propriétés de fluage.

10      2. Description de la technique apparentée

Un type général de réacteur nucléaire est un réacteur à eau pressurisé (PWR). Un tube de gainage pour un combustible de réacteur de ce type de réacteur est constitué d'un alliage de Zr. Un alliage de Zr typique  
15      utilisé dans un tel tube de gainage est le Zircaloy-4 composé de (dans la suite, les pourcentages sont des pourcentages en poids), 1,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,24 % de Fe, 0,07 à 0,13 % de Cr, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles.

20      On a également proposé pour des tubes de gainage les alliages de Zr contenant Nb ou Nb/Ta ayant une excellente résistance à la corrosion. L'alliage de Zr contenant Nd se compose de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et  
25      le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, dans lequel la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins. L'alliage de Zr contenant Nb/Ta se compose de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb,  
30      0,01 à 0,1 % de Ta, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, dans lequel la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins.

La rentabilité d'une centrale nucléaire peut être  
35      améliorée en faisant réagir un combustible pendant une longue durée. Ceci demande d'augmenter le temps de

résistance de tube de gainage de combustible dans les réacteurs. Bien que les tubes de gainage susmentionnés constitués d'alliage de Zr contenant Nd ou contenant Nd/Ta ne possèdent pas une durabilité suffisante pour  
5 satisfaire un tel besoin puisque ces alliages ne possèdent pas une résistance à la corrosion et des propriétés de fluage suffisamment élevées. Aussi y-a-t-il un besoin de tubes de gainage pour combustible nucléaire à haute durabilité.

10

#### RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Les présents inventeurs ont étudié un procédé pour fabriquer un tube de gainage en alliage de Zr pour du combustible de réacteur nucléaire ayant une  
15 résistance à la corrosion et des propriétés de fluage qui sont supérieures à celles des tubes de gainage classiques. Les inventeurs ont découvert qu'on améliore davantage la résistance à la corrosion et les propriétés de fluage d'un gainage en alliage de Zr obtenu à partir d'un alliage de Zr contenant Nb ou Nb/Ta classique en  
20 maîtrisant les conditions du traitement thermique et plus spécifiquement la condition de recuit dans les procédés de fabrication du gainage. Ainsi, le gainage en alliage de Zr résultant peut avoir une longue durée de vie utile.

25

Un premier aspect de la présente invention est un procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une excellente résistance en corrosion et d'excellentes propriétés de fluage, comprenant les étapes suivantes :  
30 un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage Zr comprenant en poids de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément  
35 étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm

ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

le recuit est réalisé à une température de 550°C à 850°C pendant 1 à 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18 - 10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{Nb} - 0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,

$t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,

$T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i$ ème recuit, et

$X_{Nb}$  représente la concentration en Nb (% en poids).

Un deuxième aspect de la présente invention est un procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une excellente résistance à la corrosion et d'excellentes propriétés de fluage, comprenant les étapes suivantes : réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant, en poids, de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

le recuit est réalisé dans un intervalle de températures d'environ 550°C à environ 850°C pendant 1 à 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18-10.X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-3,75.(X_{Nb}-0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,

5  $t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,

$T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i$ ème recuit, et

$X_{Nb}$  représente la concentration en Nb (% en poids); et

10 le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  vérifie de plus les relations:

lorsque  $0,05 \leq X_{Nb} \leq 0,5$ ,

$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15$ , et

15  $-18-10.X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-10.(X_{Nb}-0,2)$ , ou

lorsque  $0,5 < X_{Nb}$ ,

$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -18-2.(X_{Nb}-0,5)$ .

Un troisième aspect de la présente invention est un procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une  
20 excellente résistance à la corrosion et d'excellentes propriétés de fluage, comprenant les étapes suivantes : réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr  
25 comprenant de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et de 0,01 à 0,1 % de Ta, le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser  
30 un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

le recuit est réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 550°C à environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que  
35 le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp (-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18 - 10 \cdot X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{Nb+Ta} - 0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,

5  $t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,

$T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i$ ème recuit, et

$X_{Nb+Ta}$  représente la concentration en Nb et en Ta  
10 (% en poids).

Un quatrième aspect de la présente invention est un procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une excellente résistance à la corrosion et d'excellentes  
15 propriétés de fluage, comprenant les étapes de réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe,  
20 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et de 0,01 à 0,1 % de Ta, le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-  
25 ci; dans lequel

le recuit est réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 550°C et environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18 - 10 \cdot X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{Nb+Ta} - 0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,

35  $t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,



Ti représente la température de recuit (K) pour le ième recuit, et

$X_{Nb+Ta}$  représente la concentration en Nb et Ta (% pp); et

5 le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  vérifie de plus les relations:

lorsque  $0,05 \leq X_{Nb+Ta} \leq 0,5$ ,

$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15$ , et  $X_{Nb+Ta}$

$-18-10 \cdot X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-10 \cdot (X_{Nb+Ta}-0,2)$ , et

10 lorsque  $0,5 < X_{Nb+Ta}$ ,

$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -18-2 \cdot (X_{Nb+Ta}-0,5)$ .

Dans ces aspects, il est préférable que le recuit avant le laminage à froid final soit réalisé dans un intervalle de températures compris entre environ  
15 650°C et environ 770°C pendant environ 1 à environ 10 minutes suivi par une trempe à l'aide d'argon gazeux.

De plus, dans ces aspects, il est préférable que ces étapes soient effectuées successivement.

Un cinquième aspect de la présente invention est  
20 un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire ayant une excellente résistance à la corrosion et d'excellentes propriétés de fluage, fabriqué à l'aide d'un des procédés décrits ci-dessus.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 La figure 1 est graphique qui représente l'intervalle des conditions de recuit d'un procédé pour faire un gainage en alliage de Zr selon la présente invention; et

La figure 2 est graphique qui représente  
30 l'intervalle des conditions de recuit d'un procédé pour faire un gainage en alliage de Zr selon la présente invention.

#### DESCRIPTION DES MODES DE RÉALISATION PRÉFÉRÉS

En général, on produit un gainage en alliage de  
35 Zr pour un combustible de réacteur nucléaire à travers des étapes de fusion, de forgeage de lingot, de

traitement thermique en solution, d'extrusion à chaud, de cycles répétés de recuit et de laminage à froid, de recuit avant un laminage à froid final, un laminage à froid final puis un recuit final de relaxation des contraintes.

Le forgeage de lingot est un forgeage à chaud pour décomposer la structure de la coulée et on le réalise dans un intervalle de températures comprises entre environ 800°C et environ 1 100°C. On réalise le traitement thermique en solution en maintenant l'alliage forgé dans l'intervalle de températures comprises entre environ 1 000°C et environ 1 100°C puis en le refroidissant avec de l'eau de sorte à éliminer une ségrégation microscopique des éléments dans l'alliage.

Dans l'extrusion à chaud, on chauffe l'alliage de Zr à une température comprise dans l'intervalle d'environ 600°C à environ 800°C et on l'extrude pour former un tube sans soudure. On réalise le recuit après l'extrusion à chaud et avant le laminage à froid ultérieur, généralement dans un four sous vide. On réalise généralement le laminage à froid ultérieur à l'aide d'un laminoir à pas de pèlerin dans le cas du gainage en alliage de Zr. Le recuit final de relaxation des contraintes s'effectue généralement dans l'intervalle de températures comprises entre environ 450°C et environ 500°C pendant environ 1 à environ 4 heures de manière à relaxer la contrainte dans le gainage en alliage de Zr.

Le procédé pour fabriquer le gainage en alliage de Zr selon la présente invention se caractérise de la manière suivante. Lorsque l'alliage possède une composition de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, et lorsque la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle est de 60 ppm ou moins, on réalise les recuits après

l'extrusion à chaud et avant le laminage final à froid de manière à satisfaire les conditions décrites dans le premier ou le deuxième aspect susmentionné. Lorsque l'alliage possède une composition (dans la suite en pourcentages pondéraux), de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, 0,01 à 0,1 % de Ta, et que le complément est Zr et des impuretés accidentelles, et lorsque la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle est de 60 ppm ou moins, on réalise les recuits après l'extrusion à chaud et avant le laminage final à froid de manière à satisfaire les conditions décrites dans le troisième ou le quatrième aspect susmentionné.

Le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  doit satisfaire la relation  $-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15$ . Lorsque  $-20 \leq \log \Sigma A_i$ , le gainage de tuyau en alliage de Zr est complètement recuit par les étapes répétées de recuit. Puisque les étapes de recuit répétées doivent être réalisés dans la région de la phase  $\alpha$ -zirconium, on doit satisfaire à  $\log \Sigma A_i \leq -15$ .

Le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  est fortement affecté par la concentration en Nb ( $X_{Nb}$ ) et par la concentration totale en Nb+Ta ( $X_{Nb+Ta}$ ). Ainsi, on doit également satisfaire les conditions suivantes:

$-18-10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-3,75 \cdot (X_{Nb}-0,2)$  pour l'alliage de Zr contenant Nb, ou bien

$-18-10 \cdot X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-3,75 \cdot (X_{Nb+Ta}-0,2)$  pour l'alliage de Zr contenant Nb/Ta, les concentrations  $X_{Nb}$  et  $X_{Nb+Ta}$  étant représentées en pourcentages pondéraux.

On préfère que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  pour l'alliage de Zr contenant Nb soit défini en de plus amples détails dans ce qui suit, parce qu'il dépend de manière significative des concentrations  $X_{Nb}$ .

Lorsque  $0,05 \leq X_{Nb} \leq 0,5$ , on réalise le recuit de manière à satisfaire les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$-18-10.X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-10.(X_{Nb}-0,2)$ , ou  
lorsque  $0,5 < X_{Nb}$ , on réalise le recuit de  
manière à satisfaire les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -18-2.(X_{Nb}-0,5).$$

5 De manière similaire, on préfère que le  
paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  pour l'alliage de Zr  
contenant Nb/Ta soit défini en de plus amples détails de  
la manière suivante:

10 Lorsque  $0,5 \leq X_{Nb+Ta} \leq 0,5$ , on réalise le recuit  
de manière à satisfaire les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18-10.X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-10.(X_{Nb+Ta}-0,2), \text{ ou}$$

lorsque  $0,5 < X_{Nb+Ta}$ , on réalise le recuit de  
manière à satisfaire les relations:

15  $-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -18-2.(X_{Nb+Ta}-0,5).$

La figure 1 est un graphique présentant une  
gamme de recuits préférés pour produire un gainage en  
alliage de Zr contenant Nb pour du combustible de  
réacteur nucléaire. L'alliage de Zr contenant Nb possède  
20 une composition de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de  
Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le  
complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la  
teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant  
de 60 ppm ou moins. Dans la figure 1, l'axe horizontal  
25 indique  $\log \Sigma A_i$  et l'axe vertical indique la  
concentration en Nb ( $X_{Nb}$ ). On fixe les coordonnées des  
points A, B, C, D, E, F, G, H, et I de la manière  
suivante:

- 30 A( $\log \Sigma A_i = -15, X_{Nb} = 0,05$ )  
B( $\log \Sigma A_i = -15, X_{Nb} = 0,2$ )  
C( $\log \Sigma A_i = -18, X_{Nb} = 1,0$ )  
D( $\log \Sigma A_i = -20, X_{Nb} = 1,0$ )  
E( $\log \Sigma A_i = -20, X_{Nb} = 0,2$ )  
F( $\log \Sigma A_i = -18,5, X_{Nb} = 0,05$ )  
35 G( $\log \Sigma A_i = -18, X_{Nb} = 0,5$ )  
H( $\log \Sigma A_i = -19, X_{Nb} = 1,0$ ) et

I( $\log \Sigma A_i = -20$ ,  $X_{Nb} = 0,5$ )

La gamme de recuit dans le procédé pour fabriquer le gainage de Zr contenant Nb selon le premier aspect de la présente invention est définie par le domaine entouré par les droites AB, BC, CD, DE, EF, et FA dans la figure 1.

La gamme de recuit dans le procédé pour fabriquer le gainage de Zr contenant Nb selon le deuxième aspect de la présente invention est définie par le domaine entouré par les droites AB, BG, GI, IE, EF et FA pour  $0,05 \leq X_{Nb} \leq 0,5$  ou les domaines entourés par les droites GH, HD, DI et IG pour  $0,5 < X_{Nb}$ .

La figure 2 est un graphique présentant une gamme de recuits préférés pour produire un gainage en alliage de Zr contenant Nb/Ta pour du combustible de réacteur nucléaire. L'alliage de Zr contenant Nb/Ta possède une composition de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, 0,01 à 0,1 % de Ta, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, dans lequel la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins. Dans la figure 2, l'axe horizontal indique  $\log \Sigma A_i$  et l'axe vertical indique la concentration totale en Nb et en Ta ( $X_{Nb+Ta}$ ). On fixe les coordonnées des points J, K, L, M, N, O, P, Q, et R de la manière suivante:

J( $\log \Sigma A_i = -15$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,05$ )

K( $\log \Sigma A_i = -15$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,2$ )

L( $\log \Sigma A_i = -18$ ,  $X_{Nb+Ta} = 1,0$ )

M( $\log \Sigma A_i = -20$ ,  $X_{Nb+Ta} = 1,0$ )

N( $\log \Sigma A_i = -20$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,2$ )

O( $\log \Sigma A_i = -18,5$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,05$ )

P( $\log \Sigma A_i = -18$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,5$ )

Q( $\log \Sigma A_i = -19$ ,  $X_{Nb+Ta} = 1,0$ ) et

R( $\log \Sigma A_i = -20$ ,  $X_{Nb+Ta} = 0,5$ )

La gamme de recuit dans le procédé pour fabriquer le gainage de Zr contenant Nb/Ta selon le

troisième aspect de la présente invention est définie par le domaine entouré par les droites JK, KL, LM, MN, NO, et OJ dans la figure 2.

La gamme de recuit dans le procédé pour  
5 fabriquer le gainage de Zr contenant Nb/Ta selon le quatrième aspect de la présente invention est définie par le domaine entouré par les droites JK, KP, PR, RN, RN et OJ pour  $0,05 \leq X_{Nb+Ta} \leq 0,5$  ou les domaines entourés par les droites PQ, QM, MR et RP pour  $0,5 < X_{Nb+Ta}$ .

10 Dans les modes de réalisation plus particulièrement préférés du procédé pour fabriquer le gainage en alliage de Zr selon la présente invention, en satisfaisant les conditions de recuit indiquées dans la figure 1 ou la figure 2, le recuit avant le laminage  
15 final à froid se réalise dans un intervalle de températures compris entre environ 650°C et environ 770°C pendant une durée courte de manière significative de 1 à 10 minutes, puis on trempe le gainage avec de l'argon gazeux. Pour réaliser un tel recuit, on  
20 introduit un volume réduit de gainage dans un récipient que l'on maintient essentiellement à une température élevée donnée pour chauffer rapidement le gainage puis on introduit de l'argon gazeux de grande pureté dans le récipient pour refroidir rapidement le gainage.

25 On décrit à présent les motifs de limitation de la gamme de composition de l'alliage de Zr selon la présente invention.

#### (A) Sn

L'étain (Sn) améliore la résistance de l'alliage  
30 lorsque sa teneur est de 0,2 % ou plus. D'autre part, la résistance à la corrosion de l'alliage diminue de manière significative lorsque la teneur est supérieure à 1,7 %. Ainsi, la teneur en Sn est fixée entre 0,2 et 1,7 %.

35 (B) Fe et Cr

Une combinaison de ces composants contribue à améliorer la résistance à la corrosion et les propriétés de fluage de l'alliage lorsque la teneur en Fe est de 0,18 % ou plus et que la teneur en Cr est de 0,07 % ou plus. Toutefois, la résistance à la corrosion diminue de manière significative lorsque la teneur en Fe est supérieure à 0,6 % et que la teneur en Cr est supérieure à 0,4 %. Ainsi, la teneur en Fe est fixée entre 0,18 et 0,6 % et la teneur en Cr est fixée entre 0,07 et 0,4 %.

10 (C)Nb et Ta

Ces composants contribuent à améliorer davantage la résistance à la corrosion et les propriétés de fluage de l'alliage lorsque la teneur en Nb est de 0,05 % ou plus ou que la teneur en Ta est de 0,01 % ou plus. Toutefois, la résistance à la corrosion diminue de manière significative lorsque la teneur en Nb est supérieure à 1,0 % et que la teneur en Ta est supérieure à 0,1 %. Ainsi, la teneur en Nb est fixée entre 0,05 et 1,0 %, et la teneur en Ta est fixée entre 0,01 et 0,1 %.

20 (D)N en tant qu'impureté accidentelle

L'azote (N) est un composant nuisible de manière significative et il détériore la résistance à la corrosion de l'alliage. Puisque la résistance à la corrosion diminue de manière significative lorsque la teneur en N est supérieure à 60 ppm, la limite supérieure de la teneur en N est fixée à 60 ppm.

On va à présent décrire en de plus amples détails le procédé pour fabriquer le gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire selon la présente invention en se basant sur ce qui suit.

EXEMPLES

On a préparé de la manière suivante des lingots d'alliage de Zr de 1 à 64 ayant des compositions indiquées dans les tableaux 1 à 6. On a mélangé une éponge de Zr ayant une pureté de 99,8 % et Sn, Fe, Cr, Nb et Ta granulaire ayant chacun une pureté de 99,9 % ou

plus en se basant sur les compositions pour former des électrodes. On a fondu les électrodes dans un four à arc sous vide du type à électrode consommable en vue de former des lingots d'alliage de Zr.

5

Tableau 1							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	1	1,13	0,22	0,11	0,053	-	32
	2	1,02	0,22	0,10	0,11	-	29
	3	1,66	0,21	0,11	0,21	-	25
	4	1,21	0,21	0,11	0,22	-	30
	5	0,95	0,183	0,11	0,21	-	34
	6	0,97	0,37	0,11	0,20	-	28
	7	0,99	0,58	0,11	0,19	-	31
	8	1,01	0,21	0,075	0,20	-	26
	9	0,92	0,21	0,20	0,22	-	33
	10	0,97	0,21	0,38	0,21	-	29
	11	0,98	0,44	0,23	0,22	-	30



Tableau 2							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	12	0,94	0,58	0,39	0,20	-	35
	13	0,75	0,20	0,10	0,19	-	32
	14	0,49	0,187	0,11	0,22	-	33
	15	0,49	0,39	0,11	0,21	-	27
	16	0,49	0,57	0,11	0,19	-	41
	17	0,49	0,21	0,078	0,20	-	30
	18	0,49	0,21	0,22	0,21	-	55
	19	0,49	0,21	0,39	0,20	-	28
	20	0,49	0,41	0,22	0,20	-	25
	21	0,49	0,58	0,38	0,22	-	31
	22	0,24	0,21	0,11	0,20	-	34

Tableau 3							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	23	0,85	0,20	0,09	0,36	-	26
	24	0,77	0,184	0,11	0,49	-	33
	25	0,81	0,38	0,11	0,48	-	29
	26	0,80	0,57	0,11	0,47	-	30
	27	0,80	0,19	0,075	0,49	-	57
	28	0,79	0,19	0,20	0,48	-	40
	29	0,77	0,19	0,36	0,49	-	31
	30	0,78	0,41	0,20	0,47	-	28
	31	0,81	0,58	0,37	0,49	-	33
	32	0,49	0,20	0,11	0,49	-	30
	33	0,21	0,183	0,11	0,48	-	28

Tableau 4							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	34	0,22	0,38	0,11	0,49	-	27
	35	0,20	0,57	0,11	0,48	-	31
	36	0,21	0,20	0,076	0,49	-	30
	37	0,22	0,20	0,19	0,49	-	35
	38	0,23	0,20	0,38	0,48	-	27
	39	0,21	0,40	0,21	0,49	-	29
	40	0,22	0,59	0,38	0,49	-	32
	41	0,77	0,21	0,11	0,75	-	28
	42	0,52	0,21	0,11	0,75	-	27
	43	1,01	0,19	0,10	0,98	-	33
	44	0,23	0,19	0,10	0,99	-	35

Tableau 5							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	45	1,15	0,21	0,10	0,051	0,013	25
	46	1,65	0,20	0,10	0,15	0,06	29
	47	0,95	0,183	0,11	0,16	0,05	28
	48	0,97	0,38	0,12	0,12	0,09	35
	49	0,97	0,57	0,09	0,18	0,02	31
	50	0,99	0,20	0,074	0,15	0,05	56
	51	1,01	0,20	0,19	0,13	0,08	45
	52	0,96	0,21	0,39	0,17	0,02	34
	53	0,98	0,43	0,21	0,14	0,06	27
	54	0,97	0,59	0,38	0,11	0,09	30
	55	0,25	0,20	0,10	0,15	0,05	31

Tableau 6							
Type		Composition ( % en poids) (Complément: Zr et impuretés accidentelles)					
		Sn	Fe	Cr	Nb	Ta	N (ppm)
Lingot en alliage Zr	56	0,79	0,182	0,11	0,48	0,01	28
	57	0,77	0,37	0,12	0,43	0,05	26
	58	0,81	0,58	0,12	0,41	0,08	33
	59	0,80	0,20	0,073	0,47	0,02	52
	60	0,79	0,21	0,21	0,44	0,05	28
	61	0,80	0,20	0,37	0,40	0,08	40
	62	0,78	0,43	0,19	0,45	0,03	29
	63	0,79	0,57	0,36	0,43	0,06	30
	64	0,26	0,20	0,11	0,93	0,05	32

EXEMPLE 1

On a fait subir un forgeage à 1 010°C à des  
 5 lingots d'alliage de Zr, 1 à 64, indiqués dans les  
 tableaux 1 à 6, afin de décomposer la structure de la  
 coulée, à un chauffage à 1 010°C, à une trempe avec de  
 l'eau pour un traitement thermique en solution, à un  
 usinage à la machine pour éliminer le tartre à base  
 10 d'oxyde, une extrusion à chaud à 600°C, un usinage à la  
 machine pour éliminer le tartre à base d'oxyde, trois  
 cycles de recuit et de laminage à froid dans les  
 conditions de log $\Sigma$ Ai indiquées dans les tableaux 7 à 12  
 et un recuit final de relaxation des contraintes à 450°C  
 15 pendant 2 heures. On a produit des tubes de gainage en  
 alliage de Zr, 1 à 64, ayant une épaisseur de 0,5 mm. On  
 a soumis les tubes de gainage résultants aux tests  
 suivants.

## Test de corrosion

On a découpé une éprouve d'essai ayant une longueur de 50 mm à partir de chaque gainage en alliage de Zr, on l'a lavée avec de l'acétone et on l'a immergée dans de l'eau pure d'une tension de vapeur saturée de 190 atmosphères à 360°C pendant 900 jours dans un autoclave statique. On indique dans les tableaux 7 à 12 le poids accru de chaque éprouvette par unité de surface [(poids après les essais - poids avant les essais)/surface de l'éprouvette] (unité: mg/dm<sup>2</sup>).

## Essai de fluage

On a mis sous pression de manière interne chaque éprouvette d'essai provenant du gainage en alliage de Zr et on l'a maintenue à une température de 400°C pendant 15 jours sous une contrainte de 12 kg/mm<sup>2</sup>. On a mesuré le diamètre extérieur de l'éprouvette avec un calibre à laser pour diamètre. On a calculé la déformation de fluage (en %) à partir de l'augmentation du diamètre externe en utilisant l'équation [(diamètre extérieur après les essais - diamètre extérieur avant les essais)/diamètre extérieur avant les essais] x 100. On indique également les résultats dans les tableaux 7 à 12.

EXEMPLE 2

On a soumis les lingots en alliage de Zr, 1 à 64, indiqués dans les tableaux 1 à 6, à un forgeage à 1 010°C afin de décomposer la structure de la coulée, à un chauffage à 1 010°C, à une trempe avec de l'eau pour un traitement thermique en solution, à un usinage à la machine pour éliminer le tartre à base d'oxyde, à une extrusion à chaud à 600°C, à un usinage à la machine pour éliminer le tartre à base d'oxyde, à deux cycles de recuit et de laminage à froid dans les conditions de log[Ai] indiquées dans les tableaux 13 à 21, à un chauffage et à un refroidissement avec de l'argon gazeux dans les conditions indiquées dans les tableaux 13 à 21,

à un laminage final à froid puis à un recuit final de relaxation des contraintes dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. On a produit des tubes de gainage en alliage de Zr, 65 à 128, ayant une épaisseur de 0,5 mm.

- 5 On a soumis les tubes de gainage résultants à l'essai de corrosion et à l'essai de fluage comme dans l'exemple 1. On indique également les résultats dans les tableaux 13 à 21.

- 10 Tel que décrit ci-dessus, le gainage en alliage de Zr obtenu par le procédé selon la présente invention possède une excellente résistance à la corrosion et d'excellentes propriétés de fluage, en conséquence on peut l'utiliser comme gainage de combustible nucléaire pendant une longue durée.

Tableau 7					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	1	1	-16,8	294	2,66
	2	2	-16,8	198	2,49
	3	3	-16,0	234	1,88
	4	4	-15,1	233	1,71
	5	5	-17,9	185	2,93
	6	6	-16,8	171	2,44
	7	7	-16,0	171	1,86
	8	8	-15,1	202	1,82
	9	9	-17,9	189	2,85
	10	10	-16,8	191	2,40
	11	11	-16,0	189	1,86

Tableau 8					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma \text{Ai}$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	12	12	-15,1	206	1,65
	13	13	-16,8	162	2,62
	14	14	-16,0	150	2,22
	15	15	-16,8	141	2,67
	16	16	-16,8	135	2,63
	17	17	-16,8	149	2,71
	18	18	-16,8	159	2,66
	19	19	-16,8	163	2,64
	20	20	-16,8	151	2,61
	21	21	-17,9	152	2,94
	22	22	-16,0	133	2,33

Tableau 9					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	23	23	-17,9	246	2,84
	24	24	-17,9	251	2,69
	25	25	-17,9	243	2,63
	26	26	-17,9	240	2,57
	27	27	-17,9	255	2,73
	28	28	-17,9	262	2,66
	29	29	-17,9	267	2,61
	30	30	-17,9	249	2,60
	31	31	-17,9	266	2,54
	32	32	-17,9	234	2,75
	33	33	-17,9	212	2,81



Tableau 10					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	34	34	-17,9	208	2,77
	35	35	-17,9	202	2,77
	36	36	-17,9	216	2,80
	37	37	-17,9	221	2,77
	38	38	-17,9	223	2,74
	39	39	-17,9	204	2,79
	40	40	-17,9	210	2,77
	41	41	-17,9	291	2,66
	42	42	-17,9	290	2,72
	43	43	-18,8	294	2,50
	44	44	-18,8	250	2,72

Tableau 11					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	45	45	-16,8	284	2,65
	46	46	-17,9	241	2,65
	47	47	-17,9	180	2,89
	48	48	-17,9	177	2,83
	49	49	-17,9	171	2,81
	50	50	-17,9	180	2,91
	51	51	-17,9	193	2,91
	52	52	-17,9	201	2,82
	53	53	-17,9	192	2,85
	54	54	-17,9	188	2,81
	55	55	-16,8	129	2,83

Tableau 12					
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
Procédé de cette invention	56	56	-17,9	248	2,72
	57	57	-17,9	233	2,72
	58	58	-17,9	252	2,61
	59	59	-17,9	261	2,81
	60	60	-17,9	260	2,67
	61	61	-17,9	264	2,71
	62	62	-17,9	252	2,75
	63	63	-17,9	281	2,51
	64	64	-17,9	248	2,70

Tableau 13							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	65	1	-17,8	720	5,2	289	2,98
	66	2	-17,8	725	3,0	226	2,93
	67	3	-19,5	670	2,2	291	2,83
	68	4	-18,8	675	5,0	239	2,85
	69	5	-18,8	680	6,1	220	2,91
	70	6	-18,8	700	3,0	212	2,84
	71	7	-18,8	720	1,2	207	2,81

Tableau 14							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	72	8	-17,8	730	2,5	188	2,88
	73	9	-17,8	690	8,3	191	2,89
	74	10	-18,8	660	5,5	234	2,82
	75	11	-17,8	740	2,3	192	2,84
	76	12	-17,8	770	1,0	194	2,88
	77	13	-17,8	710	9,5	175	2,99
	78	14	-17,8	725	3,0	159	2,98

Tableau 15							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	79	15	-17,8	720	5,5	143	2,94
	80	16	-17,8	760	1,8	133	2,92
	81	17	-17,8	700	9,8	155	2,97
	82	18	-18,8	680	4,5	194	2,93
	83	19	-17,8	730	5,0	169	2,99
	84	20	-17,8	735	4,5	155	2,98
	85	21	-17,9	720	5,0	161	2,93

Tableau 16							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	86	22	-17,8	720	5,0	133	2,97
	87	23	-17,8	700	8,8	243	2,85
	88	24	-17,8	710	8,0	260	2,72
	89	25	-17,8	730	3,2	251	2,64
	90	26	-17,8	725	3,5	250	2,71
	91	27	-17,8	760	1,0	259	2,77
	92	28	-17,8	750	1,2	277	2,75

Tableau 17							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	93	29	-17,8	710	5,0	275	2,67
	94	30	-17,8	700	9,0	266	2,71
	95	31	-17,8	730	2,5	281	2,73
	96	32	-17,8	720	5,0	241	2,81
	97	33	-17,8	740	1,1	222	2,88
	98	34	-17,8	730	2,6	223	2,82
	99	35	-17,8	720	4,8	201	2,89



Tableau 18							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	100	36	-17,8	725	3,3	223	2,81
	101	37	-17,8	710	5,0	225	2,82
	102	38	-17,8	700	7,5	220	2,79
	103	39	-17,8	740	1,2	207	2,81
	104	40	-17,8	720	4,0	221	2,83
	105	41	-18,8	650	8,1	282	2,94
	106	42	-18,8	680	2,0	249	2,85

Tableau 19							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	107	43	-18,8	690	1,0	299	2,82
	108	44	-18,8	660	5,0	262	2,91
	109	45	-17,8	720	4,0	283	2,94
	110	46	-17,8	725	3,0	242	2,66
	111	47	-17,8	730	2,5	182	2,91
	112	48	-17,8	710	7,0	174	2,81
	113	49	-17,8	730	3,0	176	2,79

Tableau 20							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma Ai$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	114	50	-17,8	735	2,0	182	2,72
	115	51	-17,8	710	5,2	188	2,88
	116	52	-17,8	715	4,5	201	2,76
	117	53	-17,8	720	3,8	197	2,79
	118	54	-17,8	700	9,0	189	2,84
	119	55	-17,8	705	5,5	142	2,98
	120	56	-17,8	725	2,0	247	2,76

Tableau 21							
Type		Lingot en alliage de Zr	$\Sigma A_i$	Condition de recuit avant le laminage final à froid		Augmentation de poids par unité de surface de l'éprouvette d'essai après l'essai de corrosion (mg/dm <sup>2</sup> )	Déformation de fluage après l'essai de fluage %
				Température de chauffage (°C)	Durée de maintien (min)		
Procédé de cette invention	121	57	-17,8	730	2,0	232	2,62
	122	58	-18,8	670	3,5	190	2,81
	123	59	-17,8	695	9,0	255	2,72
	124	60	-17,8	715	4,0	249	2,79
	125	61	-17,8	730	2,2	272	2,66
	126	62	-17,8	720	3,0	272	2,73
	127	63	-17,8	725	2,6	287	2,75
	128	64	-18,8	680	2,5	267	2,94

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire comprenant les étapes suivantes: réaliser un forgeage à  
 5 chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant, en poids, de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément étant  
 10 Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

ledit recuit est réalisé dans un intervalle de  
 15 températures comprises entre environ 550°C et environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$\begin{aligned} & -20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et} \\ & -18 - 10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{Nb} - 0,2) \end{aligned}$$

20 dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit,

$t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit,

25  $T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit, et

$X_{Nb}$  représente la concentration en Nb (% en poids).

2. Procédé selon la revendication 1 tel que le  
 30 recuit avant le laminage à froid final soit réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 650°C et environ 770°C pendant environ 1 à environ 10 minutes suivi pas une trempe à l'aide d'argon gazeux.

3. Procédé pour fabriquer un gainage en alliage  
 35 de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire

comprenant les étapes suivantes: réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant, en  
 5 poids, de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des  
 10 contraintes sur celui-ci; dans lequel

ledit recuit est réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 550°C et environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18 - 10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{Nb} - 0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i$ ème recuit,

20  $t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i$ ème recuit,

$T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i$ ème recuit, et

25  $X_{Nb}$  représente la concentration en Nb (% en poids) et

le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  vérifie de plus les relations:

$$\text{lorsque } 0,05 \leq X_{Nb} \leq 0,5,$$

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$30 \quad -18 - 10 \cdot X_{Nb} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 10 \cdot (X_{Nb} - 0,2), \text{ ou}$$

$$\text{lorsque } 0,5 < X_{Nb},$$

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -18 - 2 \cdot (X_{Nb} - 0,5).$$

4. Procédé selon la revendication 3 tel que le recuit avant le laminage à froid final soit réalisé dans  
 35 un intervalle de températures comprises entre environ

650°C et environ 770°C pendant environ 1 à environ 10 Minutes suivi pas une trempe à l'aide d'argon gazeux.

5. Procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire comprenant les étapes suivantes: réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant, en poids, de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et 0,01 à 0,1 % de Ta et le complément étant Zr et des impuretés accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

ledit recuit est réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 550°C et environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

$$-20 \leq \log \Sigma A_i \leq -15, \text{ et}$$

$$-18 - 10 \cdot X_{\text{Nb+Ta}} \leq \log \Sigma A_i \leq -15 - 3,75 \cdot (X_{\text{Nb+Ta}} - 0,2)$$

dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit,

$t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit,

$T_i$  représente la température de recuit (K) pour le  $i^{\text{ème}}$  recuit, et

$X_{\text{Nb+Ta}}$  représente la concentration en Nb et Ta (% en poids).

6. Procédé selon la revendication 5 tel que le recuit avant le laminage à froid final soit réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 650°C et environ 770°C pendant environ 1 à environ 10 Minutes suivi pas une trempe à l'aide d'argon gazeux.

7. Procédé pour fabriquer un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réacteur nucléaire comprenant les étapes suivantes: réaliser un forgeage à chaud, un traitement thermique en solution, une  
 5 extrusion à chaud et des cycles répétés de recuit et de laminage à froid d'un alliage de Zr comprenant, en poids, de 0,2 à 1,7 % de Sn, 0,18 à 0,6 % de Fe, 0,07 à 0,4 % de Cr, 0,05 à 1,0 % de Nb, et 0,01 à 0,1 % de Ta et le complément étant Zr et des impuretés  
 10 accidentelles, la teneur en azote en tant qu'impureté accidentelle étant de 60 ppm ou moins, puis à réaliser un recuit final de relaxation des contraintes sur celui-ci; dans lequel

ledit recuit est réalisé dans un intervalle de  
 15 températures comprises entre environ 550°C et environ 850°C pendant environ 1 à environ 4 heures, de sorte que le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  représenté par  $\Sigma A_i = \Sigma t_i \cdot \exp(-40\,000/T_i)$  satisfait les relations:

-20  $\leq \log \Sigma A_i \leq -15$ , et  
 20 -18-10. $X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-3,75.(X_{Nb+Ta}-0,2)$   
 dans lesquelles  $A_i$  représente le paramètre de recuit pour le ième recuit,

$t_i$  représente la durée du recuit (en heures) pour le ième recuit,

25  $T_i$  représente la température de recuit (K) pour le ième recuit, et

$X_{Nb+Ta}$  représente la concentration en Nb et Ta (% en poids) et

le paramètre de recuit cumulé  $\Sigma A_i$  vérifie de  
 30 plus les relations:

lorsque  $0,05 \leq X_{Nb+Ta} \leq 0,5$ ,

-20  $\leq \log \Sigma A_i \leq -15$ , et

-18-10. $X_{Nb+Ta} \leq \log \Sigma A_i \leq -15-10.(X_{Nb+Ta}-0,2)$ , ou

lorsque  $0,5 < X_{Nb+Ta}$ ,

35 -20  $\leq \log \Sigma A_i \leq -18-2.(X_{Nb+Ta}-0,5)$ .



8. Procédé selon la revendication 7 tel que le recuit avant le laminage à froid final soit réalisé dans un intervalle de températures comprises entre environ 650°C et environ 770°C pendant environ 1 à environ 10 5 Minutes suivi pas une trempe à l'aide d'argon gazeux.

9. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 1.

10 10. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 2.

11. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 3.

15 12. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 4.

20 13. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 5.

14. Un gainage en alliage de Zr pour un combustible de réaction nucléaire selon la revendication 6.